

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/40548 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 2/44

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03549

(22) Date de dépôt international :
13 novembre 2001 (13.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/14903 17 novembre 2000 (17.11.2000) FR

(71) Déposant : ESSILOR INTERNATIONAL COMPAG-
NIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147 rue de
Paris, F-94227 CHARENTON cedex (FR).

(72) Inventeurs : ROBERT, Anne; 23 rue Guynemer, F-94440
VILLECRESNE (FR). TARDIEU, Pascale; 7 rue Plichon,
F-75011 PARIS (FR). MAISONNIER, Sylvette; 27 rue
Nungesser et Coli, F-95570 MOISSELLES (FR). CANO,
Jean-Paul; 17 avenue Aristide Briand, F-94470 CHEN-
NEVIERES sur MARNE (FR).

(74) Mandataires : CATHERINE, Alain etc.; Cabinet
HARLE et PHELIP, 7 rue de Madrid, F-75008 PARIS
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A PHOTOCHROMIC LATEX

(54) Titre : PROCEDE D'OBTENTION D'UN LATEX PHOTOCHROMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method comprising: (1) preparing a mixture containing at least an organic monomer Z with C=C group, polymerisable by free radical polymerisation, at least an organic photochromic compound, at least a surfactant, water and optionally a polymerisation initiator; (2) treating the mixture obtained at step (1) to form a mini-emulsion comprising an organic phase dispersed in the form of droplets having a diameter ranging between 50 and 500 nm, preferably between 50 and 300 nm, in the aqueous phase; (3) adding to the mini-emulsion a polymerisation initiator, if the latter has not been introduced in step (1), or an additional amount of initiator with respect to step (1); (4) polymerising the reaction mixture obtained at step (3); and (5) recuperating the photochromic latex. The invention is useful for producing photochromic films.

(57) Abrégé: Le procédé comprend: (1) la préparation d'un mélange comprenant au moins un monomère organique Z à groupement C=C, polymérisable par voie radicalaire, au moins un composé photochromique organique, au moins un agent tensio-actif, de l'eau et éventuellement un amorceur de polymérisation; (2) le traitement du mélange obtenu à l'étape (1) pour former une miniémulsion comprenant une phase organique dispersée sous forme de gouttelettes ayant un diamètre de 50 à 500 nm, de préférence 50 à 300 nm, dans une phase aqueuse; (3) l'addition à la miniémulsion d'un amorceur de polymérisation, si celui-ci n'a pas été introduit lors de l'étape (1), ou d'une quantité supplémentaire d'amorceur par rapport à l'étape (1); (4) la polymérisation du mélange réactionnel obtenu à l'étape (3), et (5) la récupération du latex photochromique. Application à la formation de films photochromiques.

WO 02/40548 A1

Procédé d'obtention d'un latex photochromique.

La présente invention concerne de manière générale un procédé d'obtention d'un latex photochromique, en particulier pour des applications dans le domaine optique et préférentiellement en
5 optique ophtalmique.

Comme cela est bien connu, les latex sont des émulsions de polymères, en particulier des émulsions aqueuses.

Ces latex sont classiquement préparés par polymérisation en émulsion de monomères.

10 Typiquement, la polymérisation en émulsion nécessite l'emploi d'au moins un monomère ou mélange de monomères, d'un tensioactif ou mélange de tensioactifs, et d'un initiateur ou amorceur de polymérisation. Le monomère ou le mélange de monomères est dispersé en gouttelettes à l'aide du tensioactif ou
15 mélange de tensioactifs et d'une agitation avec un cisaillement élevé. Les gouttelettes de monomère ont généralement un diamètre de 1 à 10 μm .

Les émulsions en latex obtenues par les procédés classiques ont pour inconvénients d'être instables, de manquer de
20 reproductibilité et de présenter des variations de la taille des particules.

Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé d'ensemencer les gouttelettes de monomère avec des particules de polymère de taille et concentration connues. Les particules de
25 semence, lorsqu'elles sont au contact des gouttelettes de monomère, gonflent jusqu'à une taille d'équilibre. Une telle technique est décrite dans le brevet US-4,011,388.

Si cette technique d'ensemencement permet un réglage précis du nombre et de la dimension des particules, elle dépend de
30 de la vitesse et du degré de gonflement des particules.

On a également proposé dans le brevet US-5,686,518 un procédé d'obtention de latex qui consiste à dissoudre un ou plusieurs polymères dans un monomère ou mélange de monomères éthyléniquement insaturés et à disperser la solution de polymère

dans le monomère dans de l'eau et au moins un tensioactif pour obtenir une « miniémulsion » dont les gouttelettes ont un diamètre moyen de 10 à 500 nm, puis à polymériser la « miniémulsion » pour obtenir le latex final.

- 5 L'utilisation de miniémulsions pour la polymérisation en émulsion est également décrite dans les documents FR-2.785.904, EP-852-239, US-5,569,716, US-5,653,965 et WO-98/50436.

Aucun des documents ne concerne la préparation d'un latex photochromique.

- 10 Les latex photochromiques sont classiquement obtenus en préparant une première solution comprenant le ou les monomères et le ou les composés photochromiques et une deuxième solution comprenant le milieu de dispersion, généralement de l'eau et un agent tensio-actif, en mélangeant les deux solutions avec une
15 agitation vigoureuse pour obtenir une pré-émulsion. La pré-émulsion est alors transférée en une seule fois dans un réacteur et est dégazée sous azote avec agitation. A la fin du dégazage on introduit l'amorceur de polymérisation, généralement en solution dans un solvant (typiquement de l'eau), et on effectue la
20 polymérisation à chaud pour obtenir le latex.

Le latex obtenu est alors grossièrement filtré sur tissus puis stocké à l'abri de la lumière.

Un tel procédé d'obtention d'un latex à propriétés photochromiques est décrit dans le document FR-2.790.264.

- 25 Outre les problèmes de stabilité évoqués précédemment, les latex photochromiques obtenus par le procédé classique présentent, lors de leur synthèse, une migration importante du ou des composés photochromiques dans la phase aqueuse entraînant une dégradation partielle ou complète des composés
30 photochromiques dans le film de latex final. Par suite, les procédés classiques nécessitent l'emploi de quantités importantes de composés photochromiques coûteux pour tenir compte de ces pertes par migration.

- 35 L'invention a donc pour objet de fournir un procédé d'obtention de latex photochromique qui limite, voire supprime, la

migration des composés photochromiques dans la phase aqueuse du latex, lors de sa synthèse.

Selon l'invention, le procédé d'obtention d'un latex photochromique comprend:

- 5 (1) la préparation d'un mélange comprenant au moins un monomère organique Z à groupement C=C, polymérisable par voie radicalaire, au moins un composé photochromique organique, au moins un agent tensio-actif, de l'eau et éventuellement un amorceur de polymérisation ;
- 10 (2) le traitement du mélange obtenu à l'étape (1) pour former une miniémulsion comprenant une phase organique dispersée sous forme de gouttelettes ayant un diamètre de 50 à 500 nm, de préférence 50 à 300 nm, dans une phase aqueuse;
- (3) l'addition à la miniémulsion d'un amorceur de polymérisation, si celui-ci n'a pas été introduit à l'étape (1), ou d'une quantité supplémentaire d'amorceur par rapport à l'étape (1) ;
- 15 (4) la polymérisation du mélange réactionnel obtenu à l'étape (3), et
- (5) la récupération du latex photochromique.

- 20 Dans une réalisation préférée du procédé de l'invention, on rajoute au mélange de l'étape (1) un agent de stabilisation de la miniémulsion.

De préférence, le mélange de l'étape (1) est obtenu en préparant séparément une solution A comprenant le ou les monomères, le ou les composés photochromiques et éventuellement le ou les agents de stabilisation et une solution B comprenant l'eau et le ou les agents tensio-actifs, puis en réunissant les deux solutions A et B.

Le mélange des deux solutions A et B est alors traité, par exemple au moyen d'un microfluidiseur pour obtenir une miniémulsion dont le diamètre des gouttelettes de la phase organique varie de 50 à 500 nm, de préférence de 50 à 300 nm et typiquement de l'ordre de 200 nm.

Le microfluidiseur est un émulsificateur par impact à haute pression. Un tel microfluidiseur est décrit dans le brevet US-

4,533,254 et est commercialisé par la société Microfluidics Corporation in Naston, Massassuchets, USA. Un autre microfluidiseur est commercialisé par la société Stansted Fluid Power LTD. Brièvement, le dispositif consiste en une pompe
5 haute pression et en une chambre d'interaction où l'émulsion se fait. Généralement, le mélange est passé une fois dans l'émulsificateur à une pression de 35 à 105 MPa.

La taille des gouttelettes variera en fonction de la composition du mélange, de la pression imposée et du nombre de
10 passes dans l'émulsificateur.

Ainsi, avec une pression de 70 MPa, on a obtenu des miniémulsions selon l'invention ayant un diamètre de gouttelettes d'environ 200 nm.

La miniémulsion peut également être obtenue avec des
15 dispositifs à ultrasons ou des agitateurs mécaniques du type de l'Ultraturax™.

La miniémulsion obtenue est alors généralement transférée directement dans un réacteur où elle est dégazée. Ce dégazage s'effectue en général sous azote, avec agitation et à une
20 température qui peut aller de la température ambiante jusqu'à 90°C, de préférence à une température de 40 à 70°C.

Une fois le dégazage terminé, on ajoute directement dans ce réacteur un ou plusieurs amorceurs de polymérisation et on procède à la polymérisation du ou des monomères, sous agitation,
25 et de préférence à une température supérieure à la température ambiante, généralement de 50 à 90°C.

Optionnellement, au cours de la polymérisation, on peut ajouter goutte à goutte une quantité mineure, généralement inférieure à 10%, préférentiellement inférieure à 5% en masse par
30 rapport à la masse de monomère Z initiale, d'un ou plusieurs autres monomères polymérisables afin, par exemple, d'adapter les propriétés mécaniques des particules de latex.

La réaction de polymérisation est terminée lorsque le taux d'extrait sec de l'émulsion est stabilisé.

A ce stade, on peut incorporer au latex obtenu, et concomitamment avec un amorceur de polymérisation un ou plusieurs autres monomères polymérisables, par exemple des acrylates ou des méthacrylates afin d'obtenir un latex dont les
5 particules sont de type cœur/écorce.

Le latex obtenu est récupéré de manière classique, par exemple par filtration sur tissu.

Généralement les particules de polymères du latex obtenu ont un diamètre de 50 à 400 nm.

10 Les monomères Z recommandés sont des monomères de type (méth)acrylate d'alkyle, de préférence de type mono(méth)acrylate.

Les groupements alkyles sont de préférence des groupements alkyles en C₁-C₁₀, tels que méthyle, éthyle, propyle et butyle.

Parmi les monomères préférés on peut citer les acrylates et
15 méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle et butyle.

On peut aussi utiliser des mélanges de ces monomères, en particulier des mélanges de monomères acrylate d'alkyle en C₂-C₁₀ et de méthacrylate d'alkyle en C₁-C₃.

20 Les composés photochromiques organiques convenant pour le procédé de l'invention sont tous composés organiques présentant des propriétés photochromiques. Ces composés sont bien connus dans la technique.

Les composés préférés sont les chromènes et les spiroxazines.

25 Ces chromènes sont décrits entre autres dans les documents US-3,567,605, US-5,066,818, WO-93/17071, WO-94/20869, FR-2.688.782, FR-2.718.447, EP-0.401.958 et EP-0.562915.

Les spiroxazines sont également des composés photochromiques bien connus. De tels composés sont décrits, entre
30 autres, dans les brevets US-5,114,621, EP-0.245.020, JP-A-03,251,587, WO-96/04590 et FR-2.763.070.

Le composé photochromique est introduit en quantité suffisante pour obtenir l'effet photochromique recherché dans les films finals de latex.

Les concentrations en composé photochromique varient généralement de 1 à 10% et de préférence de 2 à 7% en poids, par rapport au poids des monomères polymérisables présents dans le latex.

- 5 Pour favoriser la solubilisation du composé photochromique, on peut éventuellement rajouter dans ce mélange une faible quantité d'un solvant du composé photochromique, par exemple de N-méthylpyrrolidone dans le cas des chromènes. La quantité de solvant rajoutée peut aller jusqu'à 5% en poids par rapport au
- 10 poids des monomères polymérisables présents dans le mélange.

L'agent tensio-actif peut être ionique, non-ionique ou amphotère. Parmi les agents tensio-actifs ioniques, on peut citer le dodécylsulfate de sodium, le dodécylbenzène sulfate de sodium, le sulfonate de sodium, les sulfates d'alcools gras éthoxylés et le

15 bromure de cétyle triméthylammonium (CTAB).

Parmi les tensio-actifs non-ioniques, on peut citer les alcools gras éthoxylés.

On peut évidemment utiliser un mélange d'agents tensio-actifs.

- 20 L'agent de stabilisation éventuellement ajouté, peut être tout composé qui stabilise l'émulsion et qui ne nuit pas aux propriétés voulues pour les latex et les films formés à partir de ces latex.

L'agent de stabilisation peut être un n-alcane, un n-alcane halogéné ou un monomère polymérisable ou non, comportant une

25 chaîne grasse tel qu'un alcool gras ou un ester d'alcool gras.

Les agents de stabilisation préférés sont l'hexadécane, l'alcool cétylique et le méthacrylate de stéaryle.

- L'agent particulièrement préféré est le méthacrylate de stéaryle car il s'intègre au réseau en raison de la présence de la
- 30 fonction méthacrylate.

La teneur en agent de stabilisation dans le mélange varie généralement de 0,1 à 10%, de préférence de 2 à 6%, par rapport au poids de monomères polymérisables présents dans le mélange.

L'amorceur de polymérisation peut être tout amorceur classiquement utilisé. Il peut être soluble dans l'eau ou la phase organique.

5 Les amorceurs solubles dans l'eau utilisés pour la polymérisation des compositions de l'invention sont des sels et composés possédant au moins une fonction hydrophile.

Parmi ces sels et composés, on peut citer les persulfates des métaux alcalins et d'ammonium, en particulier les persulfates de sodium ou de potassium, l'eau oxygénée, et le dihydrochlorure de
10 2,2'-azobis(2-amidino propane).

On peut également utiliser des peroxydes partiellement hydrosolubles tels que le peracide succinique et l'hydroperoxyde de t-butyle.

On peut aussi employer des systèmes rédox tels que les
15 persulfates associés à un ion ferreux.

On peut citer également l'hydroperoxyde de cumyle ou l'eau oxygénée, en présence d'ions ferreux, sulfite ou bisulfite.

Parmi les amorceurs solubles dans la phase organique on peut citer l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

20 La phase aqueuse de la miniémulsion peut comporter uniquement de l'eau ou elle peut comprendre un mélange d'eau et de solvant approprié, par exemple pour aider la filmification. Lorsqu'un solvant est présent, il peut généralement représenter jusqu'à 10% en poids de la phase aqueuse, de préférence moins de
25 5% en poids, et mieux encore moins de 2%.

De préférence la phase aqueuse comprend uniquement de l'eau.

Dans les exemples suivants, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

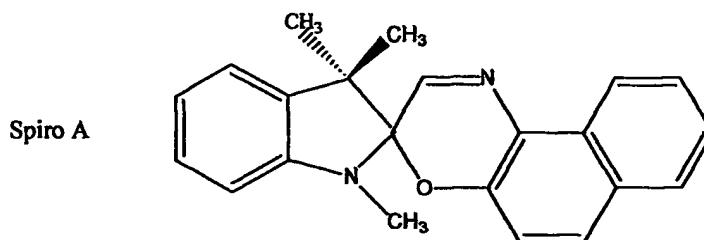
30 Exemples 1 à 5 et Exemples comparatifs A et B

On a préparé les mélanges dont les compositions sont indiquées au tableau (I) en combinant une solution A contenant le monomère polymérisable, l'agent de stabilisation et le composé photochromique à une solution B contenant le tensio-actif et de
35 l'eau.

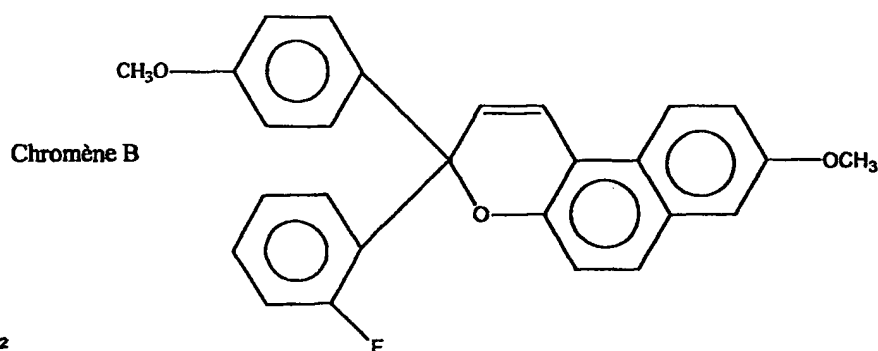
TABLEAU I

	MELANGE					
	1	2	3	4	5	6
<u>Monomère</u> <u>polymérisable</u>	46,4	-	46,4	-	46,4	-
Méthacrylate de butyle (g)	-	46,4	-	46,4	-	46,4
Acrylate de butyle (g)						
<u>Composé</u> <u>photochromique</u>	3,25	3,25	-	-	-	
Spiro A (g)	-	-	3,25	3,25	3,25	3,25
Chromène B (g)						
<u>Tensio-actif</u> Bromure de cétyl Triméthylammonium (g)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Agent de stabilisation</u> Méthacrylate de stéaryle (g)	2,32	2,32	2,32	2,32	-	-
<u>Eau</u> (g)	73	73	73	73	73	73

- 5 Pour faciliter la solubilisation du chromène B, a on ajouté 3,8% en poids par rapport au poids de monomère de N-méthylpyrrolidone dans la solution A.



5



10 Les mélanges 1 à 4 sont traités de manière à obtenir une miniémulsion selon l'invention (Exemples 1 à 5) et les mélanges 5 et 6 sont traités de manière classique pour obtenir une émulsion classique (Exemples comparatifs A et B).

15 Pour obtenir la miniémulsion selon l'invention, les mélanges sont traités en une seule passe dans un microfluidiseur Stansted Fluid Power LTD, modèle nm-CEN 7400H à une pression de 70 MPa. Les miniémulsions récupérées en sortie ont un diamètre moyen des gouttelettes de 225 nm.

20 Les émulsions classiques sont obtenues par simple agitation mécanique des mélanges 5 et 6.

Les émulsions classiques et miniémulsions de l'invention sont ensuite transférées dans un réacteur et soumise à un dégazage sous azote pendant 30 minutes à 60°C, sous agitation avec un agitateur tournant à 250 t/minute.

Après dégazage, les gouttelettes des miniémulsions selon l'invention ont un diamètre moyen de 214 nm.

Dans le cas des émulsions classiques, les gouttelettes ont un diamètre de l'ordre de 1 μ m.

- 5 On prépare une solution d'amorceur en dissolvant 0,48 g de dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dans 4,8g d'eau et on ajoute en une seule fois cette solution dans le réacteur contenant 103g d'émulsion ou miniémulsion pour initier la réaction de polymérisation, à l'exception de l'exemple 2 dans lequel on a
10 introduit directement la même quantité d'azobisisobutyronitrile (2).

La polymérisation est effectuée à une température de 60°C.

- A la fin de la polymérisation (2 h 45), après l'ajout de l'amorceur, on arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante (23°C). Les latex sont alors soutirés à 23°C
15 et filtrés sur tissus.

Les latex des exemples 1 à 5 ont un extrait sec de 37% en poids.

Les latex obtenus par le procédé classique ont un extrait sec de 40% en poids.

- 20 L'extrait sec est mesuré classiquement par séchage du latex dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

Le diamètre moyen des gouttelettes et des particules est déterminé par un Zetasizer (MALVERNE), par diffusion de la lumière.

- 25 On a réalisé par dépôt centrifuge [200 t/minute pendant 10 s, puis 1000 t/minute pendant 10 s] des latex précédents sur des verres Sigmal® et séchage en étuve à 50°C, des films transparents, photochromiques, d'épaisseurs 3,7 μ m.

- On a récupéré les films et on les extrait avec 10 ml
30 d'acétonitrile à 80°C en présence d'un étalon interne Kemix n° 16. Cette extraction s'effectue pendant 20 minutes. Après agitation, la solution est filtrée puis analysée par chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC) en phase inverse. La chromatographie est faite sur colonne Kromasil® C18 (Touzart et
35 Matignon).

Le solvant d'élution est un mélange acétonitrile/eau (80/20) en mode d'élution isocratique ou en mode gradient et la vitesse d'élution est de 1 ml/minute. Le détecteur utilisé est un détecteur Waters 484 à 230 nm.

- 5 Le rendement en composé photochromique est le ratio de la quantité de composé photochromique retrouvé dans le film par rapport à la quantité théorique attendue.

Les résultats sont donnés dans le Tableau II ci-dessous.

10

TABLEAU II

Exemple	Mélange n°	Rendement en composé photochromique (%)
A	5	62
B	6	60
1	1	100
2	1*	100
3	2	96
4	3	87
5	4	89

* (amorceur AIBN en phase organique)

- 15 Les résultats du Tableau II montrent que le procédé de l'invention diminue, voire supprime, la perte de composé photochromique dans le latex, au cours de la synthèse, et ce, quelle que soit la famille de composé photochromique utilisée.

Exemple 6

- 20 On prépare le mélange dont la composition est indiquée ci-après en combinant une solution A contenant le monomère polymérisable, l'agent de stabilisation et le composé photochromique à une solution B contenant les tensio-actifs et de l'eau.

<u>Monomère polymérisable</u> Méthacrylate de butyle	46,4 g
<u>Composé photochromique</u> Spiro A	3,25 g
<u>Tensio-actif</u> DISP 3065 DIP 0988	1,493 g 0,988 g
<u>Agent de stabilisation</u> Méthacrylate de stéaryle	2,32 g
<u>Eau</u>	50g

DISP 3065 = DISPONIL A 3065 = mélange d'alcool gras comportant 30 unités éthoxylées

DIP 0988 = DISPONIL FES 0988 = $C_{12-14}H_{25-29}(OCH_2CH_2)_{12}OSO_3^- Na^+$ (produits fournis par la société SIDOBRE SINNOVA).

Après dégazage, les gouttelettes de la miniémulsion selon l'invention ont un diamètre moyen de 250 nm.

On prépare une solution d'amorceur en dissolvant 0,19 g de persulfate de sodium dans 1,9 g d'eau et on ajoute en une seule fois cette solution dans le réacteur contenant 96 g de miniémulsion pour initier la réaction de polymérisation.

La polymérisation est effectuée à une température de 60°C et on effectue à intervalles réguliers des prélèvements et détermine les teneurs ou extraits secs et le diamètre moyen des particules.

Les résultats sont donnés dans le Tableau (III).

TABLEAU III

Temps de polymérisation (minutes)	Extrait sec (% en poids)	Diamètre moyen particules (nm)
30	15	230
60	28,5	-
90	31,7	230
165	31,7	240

- 5 A la fin de la polymérisation (2 h 45 après l'ajout de l'amorceur), on arrête le chauffage et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante (23°C). Le latex est alors soutiré à 23°C et filtré sur tissus.

Le latex présente les caractéristiques suivantes :

- 10 Extrait sec 36% en poids
Diamètre moyen des particules 230 nm

On obtient ainsi un latex photochromique avec un excellent rendement en composé photochromique en fin de synthèse.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un latex photochromique comprenant:

- 5 (1) la préparation d'un mélange comprenant au moins un monomère organique Z à groupement C=C, polymérisable par voie radicalaire, au moins un composé photochromique organique, au moins un agent tensio-actif, de l'eau et éventuellement un amorceur de polymérisation ;
- 10 (2) le traitement du mélange obtenu à l'étape (1) pour former une miniémulsion comprenant une phase organique dispersée sous forme de gouttelettes ayant un diamètre de 50 à 500 nm, de préférence 50 à 300 nm, dans une phase aqueuse;
- (3) l'addition à la miniémulsion d'un amorceur de polymérisation, si celui-ci n'a pas été introduit lors de l'étape (1), ou d'une
- 15 quantité supplémentaire d'amorceur par rapport à l'étape (1) ;
- (4) la polymérisation du mélange réactionnel obtenu à l'étape (3), et
- (5) la récupération du latex photochromique.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère organique Z est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé photochromique est choisi parmi les chromènes et les spirooxazines.

25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère Z est choisi parmi les méthacrylates d'alkyle et le composé photochromique est choisi parmi les spirooxazines.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange de l'étape (1)

30 comprend en outre un agent de stabilisation.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation est choisi parmi les n-alcanes, les n-alcanes halogénés, les alcools gras et les esters d'alcools gras.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de stabilisation est choisi parmi l'hexadécane, l'alcool cétylique et le méthacrylate de stéaryle.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amorceur est introduit uniquement lors de l'étape (3).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation est soluble dans la phase aqueuse ou la phase organique.

10 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation est l'azobisisobutyronitrile ou le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) ou le persulfate de sodium.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de traitement (2) consiste à faire passer le mélange de l'étape (1) dans un microfluidiseur

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de dégazage de la miniémulsion avant l'addition de l'amorceur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 01/03549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F 2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 790 264 A (ESSILOR INT.) 1 September 2000 (2000-09-01) cited in the application	
A	WO 89 05464 A (PPG IND. INC.) 24 August 1989 (1989-08-24)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2002

Date of mailing of the international search report

18/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03549

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2790264	A	01-09-2000	FR 2790264 A1	01-09-2000
			AU 2809700 A	14-09-2000
			AU 2809800 A	14-09-2000
			BR 0008529 A	06-11-2001
			EP 1161512 A1	12-12-2001
			WO 0050533 A1	31-08-2000
			WO 0050929 A1	31-08-2000
WO 8905464	A	15-06-1989	US 4931220 A	05-06-1990
			CA 1331666 A1	23-08-1994
			EP 0390869 A1	10-10-1990
			JP 7036045 B	19-04-1995
			WO 8905464 A1	15-06-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/03549

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F2/44		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 790 264 A (ESSILOR INT.) 1 septembre 2000 (2000-09-01) cité dans la demande	
A	WO 89 05464 A (PPG IND. INC.) 24 août 1989 (1989-08-24)	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*A* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">11 mars 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18/03/2002</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Cauwenberg, C</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/03549

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2790264	A	01-09-2000	FR 2790264 A1	01-09-2000
			AU 2809700 A	14-09-2000
			AU 2809800 A	14-09-2000
			BR 0008529 A	06-11-2001
			EP 1161512 A1	12-12-2001
			WO 0050533 A1	31-08-2000
			WO 0050929 A1	31-08-2000
WO 8905464	A	15-06-1989	US 4931220 A	05-06-1990
			CA 1331666 A1	23-08-1994
			EP 0390869 A1	10-10-1990
			JP 7036045 B	19-04-1995
			WO 8905464 A1	15-06-1989